

Docket No.: 50395-125

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Kenichi KURISU

Serial No.:

Filed: November 26, 2001

For: ETCHING METHOD FOR ZnSe POLYCRYSTALLINE SUBSTRATE

Group Art Unit:

Examiner:



CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application Number 2000-397640, Filed December 27, 2000

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 AJS:kjw
Date: November 26, 2001
Facsimile: (202) 756-8087

日本国特許庁 *Dermott, Will & Emery*
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-397640

出願人
Applicant(s):

住友電気工業株式会社



2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3078381

【書類名】 特許願

【整理番号】 1002134

【提出日】 平成12年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B28B 11/12

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

 【氏名】 栗巢 賢一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002130

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064746

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085132

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083703

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091409

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100099922

【弁理士】

【氏名又は名称】 甲田 一幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ZnSe多結晶のエッチング方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ZnSe多結晶体を炭化水素基を含まない塩素系ガスを用いて、反応性イオンエッチング法によりエッチングする、ZnSe多結晶のエッチング方法。

【請求項2】 前記塩素系ガスはBCl₃ガスを含む、請求項1に記載のZnSe多結晶のエッチング方法。

【請求項3】 前記塩素系ガスに、不活性ガスまたはZnSeと反応しないガスを混合して行なう、請求項1または2に記載のZnSe多結晶のエッチング方法。

【請求項4】 前記不活性ガスはArを含む、請求項3に記載のZnSe多結晶のエッチング方法。

【請求項5】 前記反応性イオンエッチングは0.5～1Paで行なう、請求項1～4に記載のZnSe多結晶のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、一般に、ZnSe多結晶のエッチング方法に関するものであり、より特定的には、平滑なエッチング面を得ることができるよう改良されたZnSe多結晶のエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

図8は、従来の、ZnSe多結晶を用いた回折型光学部品(Diffractive Optical Element: DOE)の製造方法の工程を示す図である。

【0003】

図8(A)を参照して、ZnとH₂Seより、ZnSe多結晶体を合成する。
図8(B)を参照して、ZnSe多結晶体を切り出して、ZnSe多結晶基板1を形成する。図8(C)を参照して、ZnSe多結晶基板1の上にレジスト膜2

を形成する。

【0004】

図8 (D) を参照して、フォトマスク3を用いて、光4を選択的に照射し、レジスト膜2中に潜在画像を形成する。

【0005】

図8 (D) と (E) を参照して、レジスト膜2を現像し、レジストパターン5を形成する。図8 (F) を参照して、レジストパターン5を用いて、ZnSe多結晶基板1を反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) し、基板1にパターン1aを形成する。

【0006】

図8 (F) と (G) を参照して、レジストパターン5を除去する。

図8 (H) を参照して、ZnSe多結晶基板1の上にARコート (無反射コート) 6を形成すると、DOEが得られる。

【0007】

このようにして得られたDOEは、従来の屈折・反射を利用する光学部品とは異なり、光の回折現象を利用し、位相を直接制御することにより、たとえば、多点分光機能など、幅広い応用分野が期待できる光学部品となる。その中で、図9を参照して、炭酸ガスレーザ用光学部品の利用例がある。これは、特開2000-280226号公報や特開2000-280225号公報にあるように、1本の加工用レーザビームを多点に分岐して複数個の穴を同時にあけることで、微細な穴の高速性を実現している。

【0008】

携帯電話、パソコンなどに用いられる電子部品、デバイスの小型化が進み、それらに対して、ますます微細で高速穴明けが要求されており、DOEは、この要求を満足させるキーデバイスである。炭酸ガスレーザ用光学部品の素材としては、赤外光の透過性がよいZnSeが用いられる。光学部品としてよく用いられる直径1インチφあるいは2インチφ厚み数mmの大きさのZnSeとしては、コスト的な面から単結晶ではなく多結晶が用いられ、多結晶でもCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相堆積) 法で合成された高純度のものが用いられて

いる。

【0009】

また、DOEは、図10を参照して、レーザ加工にも適用される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

さて、RIE法では、活性種とZnSeが化学反応して2次生成物が生成し、その2次生成物をスパッタで除去して、エッチングが進んでいく。

【0011】

しかし、図11を参照して、単結晶でよく用いられる炭化水素系のガスを用いると蒸気圧が高い2次生成物（ジメチルジnk、ジメチルセレン等の有機金属化合物）が発生する。これらの2次生成物は発生と同時に離脱する傾向が強く、スパッタによる離脱効果が少ない。したがって、多結晶体の結晶粒の面方位依存性が強く出てしまう。

【0012】

したがって、図12を参照して、ZnSe多結晶体の表面が荒れ、DOEの光学特性を悪化させるという問題点があった（これについては、後にも述べる）。

【0013】

この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、平滑なエッチング面を得ることができるように改良された、ZnSe多結晶のエッチング方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

この発明に係るZnSe多結晶のエッチング方法においては、ZnSe多結晶体を炭化水素基を含まない塩素系ガスを用いて、反応性イオンエッチング法によりエッチングする。

【0015】

この発明によれば、2次生成物として、蒸気圧の低いものを発生させ、多結晶体表面を均一な2次生成物で覆い、その2次生成物をスパッタにて除去することにより、平滑なエッチング面を得る。

【0016】

この発明の好ましい実施態様によれば、上記塩素系ガスは BCl_3 ガスを含む。

【0017】

この発明によれば、蒸気圧の低い2次生成物(ZnCl_2 、 Se_2Cl_2 、 SeCl_4)が発生し、これらが表面を均一に覆う。

【0018】

この発明のさらに好ましい実施態様によれば、上記塩素系ガスに、不活性ガスまたは ZnSe と反応しないガスを混合して行なう。

【0019】

この発明によれば、スパッタ用イオンを加えるので、蒸気圧の低い2次生成物を効率よくスパッタして除去することができる。

【0020】

この発明のさらに他の好ましい実施態様によれば、上記不活性ガスは Ar を含む。

【0021】

この発明によれば、重いスパッタ用イオンを含むので、蒸気圧の低い2次生成物を効率よくスパッタして除去することができる。

【0022】

この発明のさらに好ましい実施態様によれば、上記反応性イオンエッチングは $0.5\text{Pa} \sim 1\text{Pa}$ で行なう。

【0023】

この発明によれば、スパッタを効率よく行ない、面内の2次生成物除去を均一化する。つまり、基板面内のエッチング速度の均一性を向上させる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態を図について説明する。

【0025】

図1(A)を参照して、CVD法で成長した ZnSe 多結晶基板(2インチφ

× 5 m m t) 1 を準備する。R I E 法により、Z n S e 多結晶基板 1 のエッチングを行なった。エッチング条件は、圧力 0 . 8 P a 、B C l ₃ 流量 5 s c c m 、R F パワー 9 0 W 、エッチング時間 9 0 分であった。エッチング深さは、約 4 μ m であった。

【 0 0 2 6 】

エッチング表面の状態を図 2 に示す。表面粗さ R a = 5 n m であった。本実施の形態でこのような平滑な表面が得られたのは、次のように考えることができる。

【 0 0 2 7 】

図 1 (A) と (B) を参照して、B C l ₃ を用いて Z n S e 多結晶基板 1 をエッチングすると、(C H ₃) ₂ Z n 、(C H ₃) ₂ S e 、Z n C l ₂ 、S e ₂ C l ₂ 、S e C l ₄ 等の蒸気圧の低い 2 次生成物 7 が生成する。

【 0 0 2 8 】

図 1 (B) と (C) を参照して、2 次生成物 7 は、移動して、Z n S e 多結晶基板 1 の表面に均一に分布する。

【 0 0 2 9 】

図 1 (D) と (E) を参照して、スパッタイオン (プラスイオン) は、この 2 次生成物 7 をまずエッチング除去し、次いで図 1 (F) を参照して、Z n S e 多結晶基板 1 をエッチングする。

【 0 0 3 0 】

図 1 (A) ~ 図 1 (E) の動作が繰返されて、Z n S e 多結晶基板 1 の表面がエッチングされていく。したがって、Z n S e 多結晶基板 1 の表面が均一にエッチングされ、平滑な表面が得られると考えられる。

【 0 0 3 1 】

本発明の実施の形態で得られた Z n S e 多結晶基板の表面状態の面内均一性は 3 . 1 % であった。

【 0 0 3 2 】

一方、従来法も比較のために行なった。すなわち、同じく C V D 法で合成した Z n S e 多結晶体を素材として切り出し、研磨して作製した φ 5 0 m m × 5 m m

t の基板（表面粗さ $R_a = 2 \text{ nm}$ ）を、メタンガスを使用してエッチングした。

【0033】

この場合の表面の状態は図12に示したとおりである。エッチング条件は、5 s c c m、圧力 1 P a、R F パワー 0.5 W/cm^2 でエッチング時間は 1 8 0 分で、エッチング深さは約 $4 \mu \text{ m}$ であった。表面粗さは $R_a = 80 \text{ nm}$ であり、その表面は鏡面ではなかった。

【0034】

【実施例】

以下、この発明の実施例を図について説明する。

【0035】

圧力と表面粗さの関係

図3に、本発明に係る ZnSe 多結晶のエッチング方法における、圧力と表面粗さとの関係を示す。図中、図示されているのは、実験ポイントである。図3から明らかなように、圧力と表面粗さには大きな依存性はなかった。

【0036】

高周波（R F）パワーと表面粗さの関係

図4は、高周波（R F）パワーと表面粗さとの関係を示す図である。図4から明らかなように、高周波パワーが 0.45 W/cm^2 付近で最も良好な面粗さが得られた。

【0037】

BCl_3 流量と表面粗さの関係

図5は、 BCl_3 ガス流量と表面粗さとの関係を示す図である。図5から明らかなように、 BCl_3 ガス流量と表面粗さの依存性は少なかった。

【0038】

圧力と面内均一性の関係

次に、圧力と面内均一性の関係を説明する。図6に、圧力と面内均一性の関係を示す。図6から明らかなように、圧力が低いほど、面内均一性が良好であった。ただし、 0.5 Pa 以下の低圧領域では、プラズマの安定した発生が不可であり、エッチングできなかった。

【0039】

面内均一性は、図7を参照して、2インチ基板内外周より5mm位置の4点および中心1点のエッチングした深さより、次式で定義する。

【0040】

面内均一性 = { (深さ最大値) - (深さ最小値) } / { (深さ最大値) + (深さ最小値) }

このような平滑なエッチングが得られるのは、 BCl_3 ガスでできると考えられる2次生成物の蒸気圧が低いことに起因すると考えられるが、参考までに、各生成物の沸点のデータを示すと、 ZnCl_2 は753℃、 Se_2Cl_2 は130℃、 SeCl_4 は305℃である。参考までに、炭化水素系ガスを用いてエッチングした場合にできると考えられる2次生成物の、 $(\text{CH})_3\text{Zn}$ の沸点は44℃、 $(\text{CH})_3\text{Se}$ の沸点は55℃である。

【0041】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0042】

【発明の効果】

以上説明したとおり、この発明に係る ZnSe 多結晶のエッチング方法によれば、 ZnSe 多結晶を炭化水素基を含まない塩素系ガスを用いて、反応性イオンエッチング法により ZnSe 多結晶をエッチングするので、2次生成物として、蒸気圧の低いものが発生する。多結晶表面を均一な2次生成物で覆い、その2次生成物をスパッタにて除去することによって、平滑なエッチング面が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態に係る、 BCl_3 ガスによるエッチングの推定メカニズムを示した図である。

【図2】 実施の形態によって得られたエッチング表面の状態を示す図であ

る。・

【図 3】 圧力と表面粗さの関係を示す図である。

【図 4】 高周波パワーと表面粗さの関係を示す図である。

【図 5】 BCl_3 ガス流量と表面粗さの関係を示す図である。

【図 6】 圧力と面内均一性の関係を示す図である。

【図 7】 面内均一性の求め方を示す図である。

【図 8】 従来の、 ZnSe 多結晶を用いた DOE の製造方法の工程を示す図である。

【図 9】 DOE のレーザ穴明けへの適用を示す図である。

【図 10】 DOE のレーザ加工への適用を示す図である。

【図 11】 従来の炭化水素系ガスによるエッチングの推定メカニズムを示す図である。

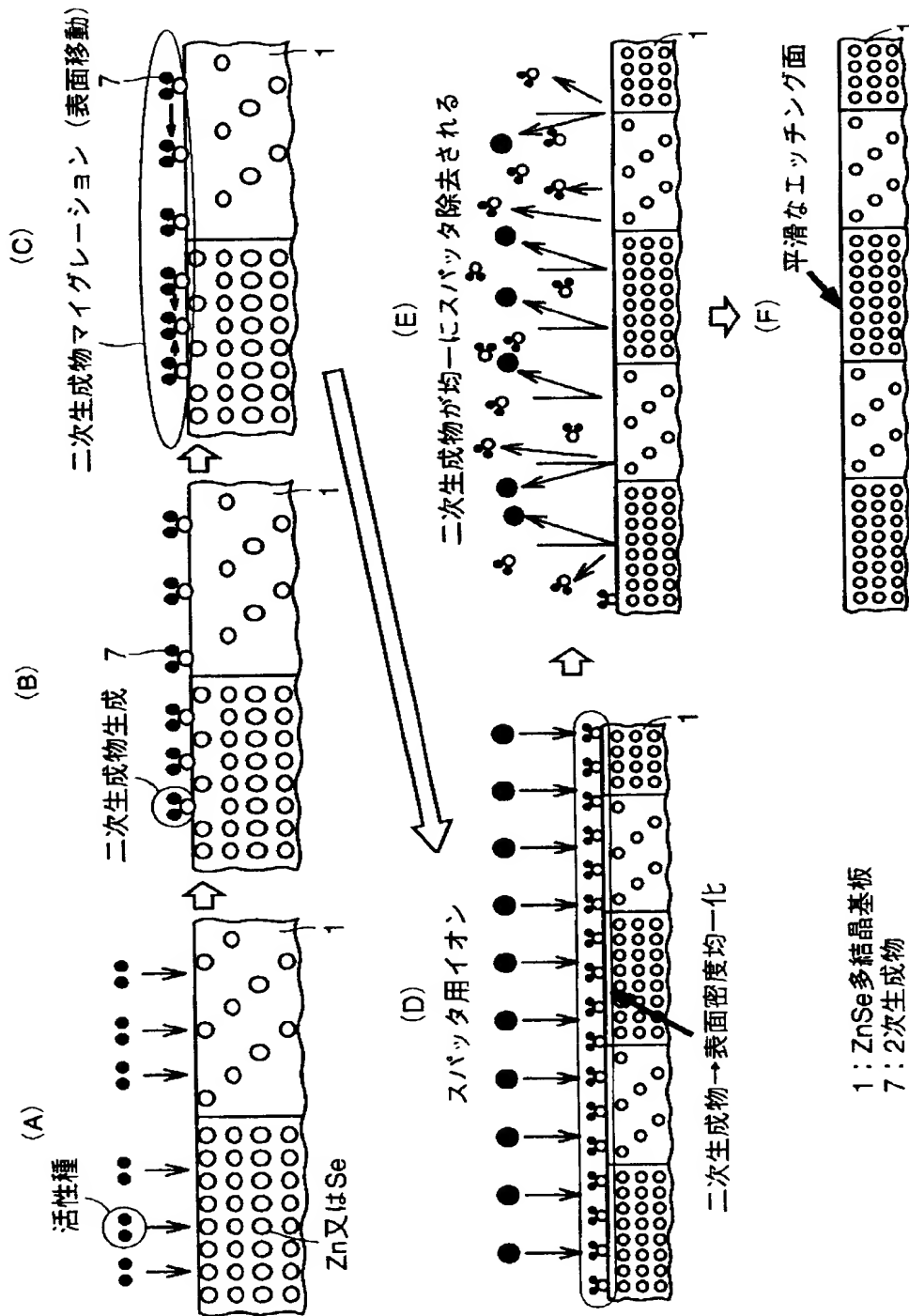
【図 12】 従来のエッチングで得られた表面状態を示す図である。

【符号の説明】

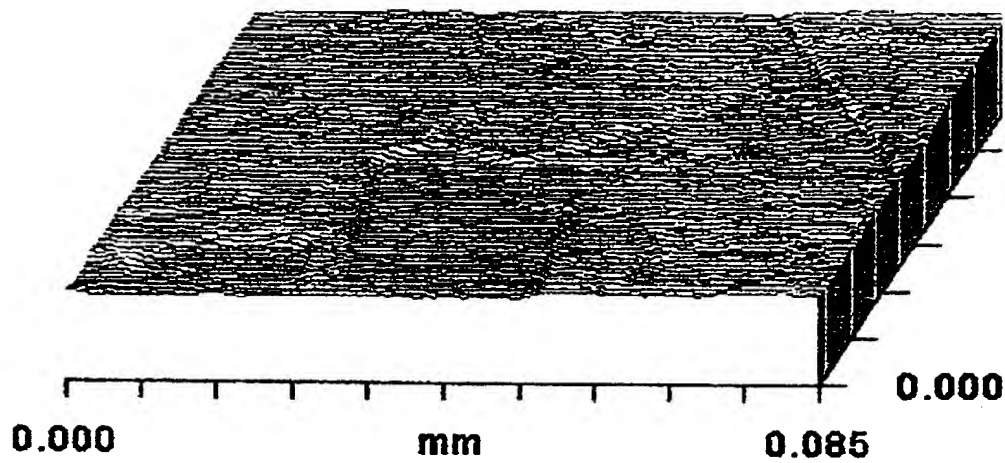
1 ZnSe 多結晶基板、7 2 次生成物。

【書類名】 図面

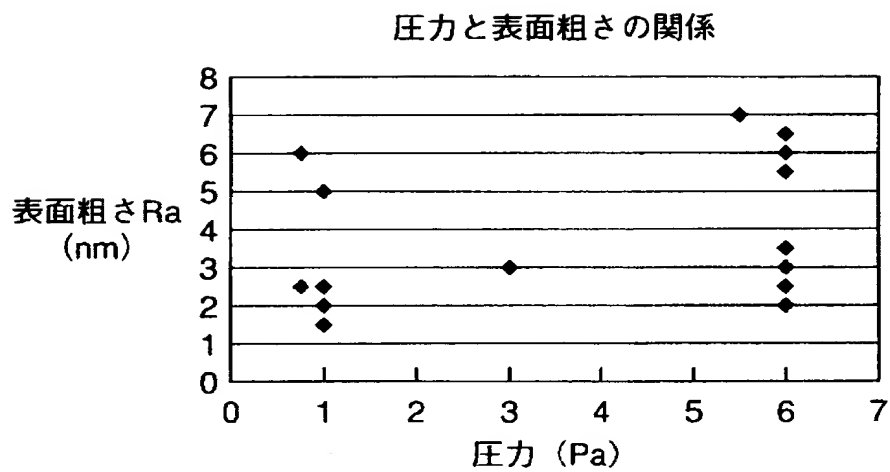
【図 1】



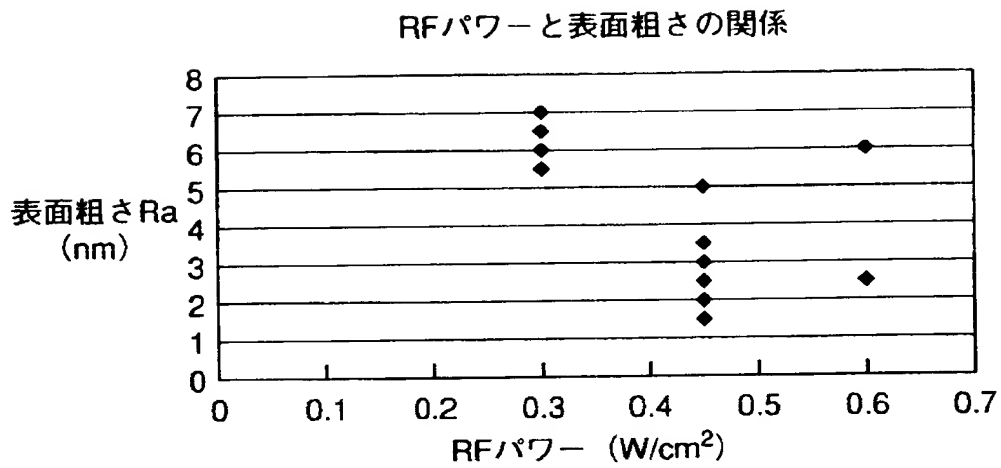
【図 2】



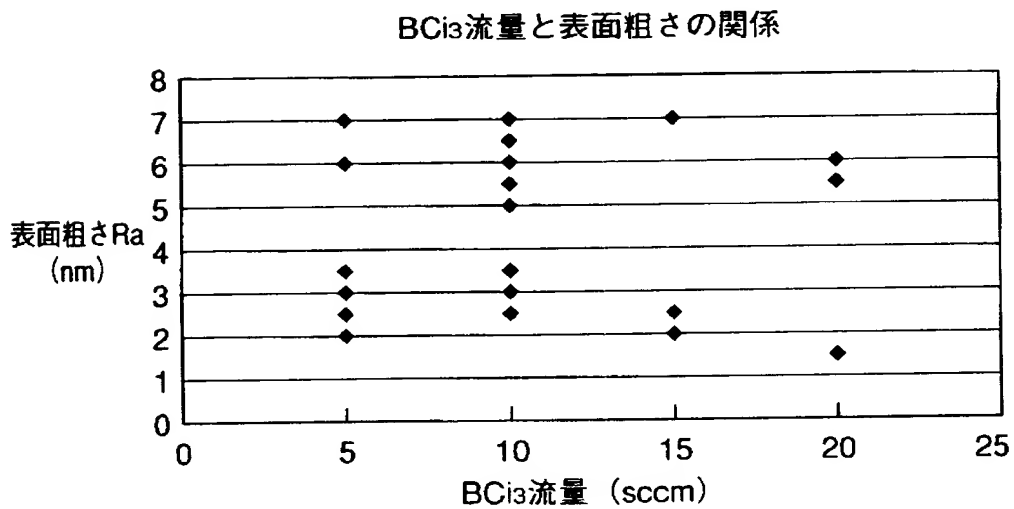
【図 3】



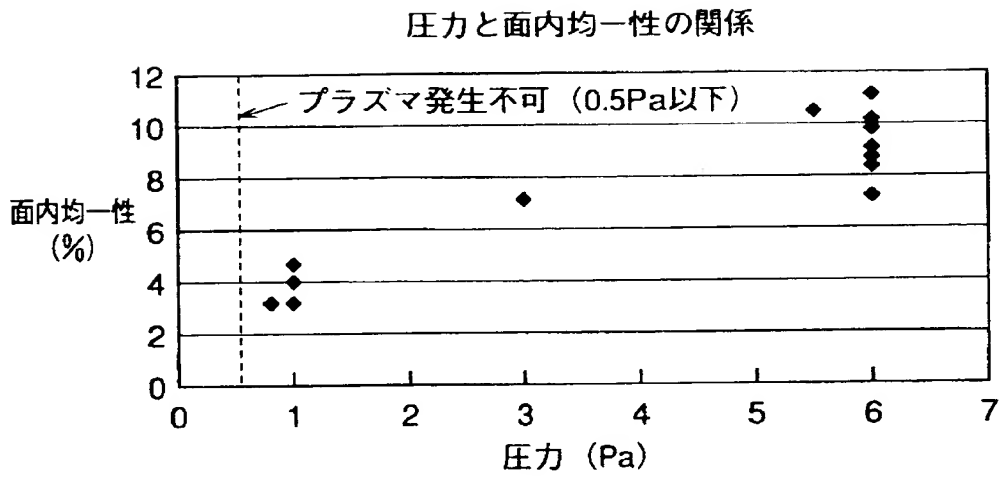
【図 4】



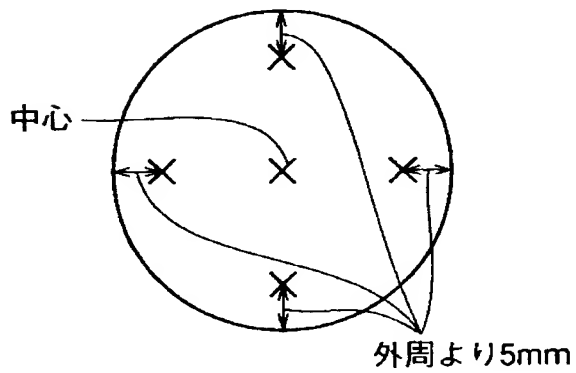
【図 5】



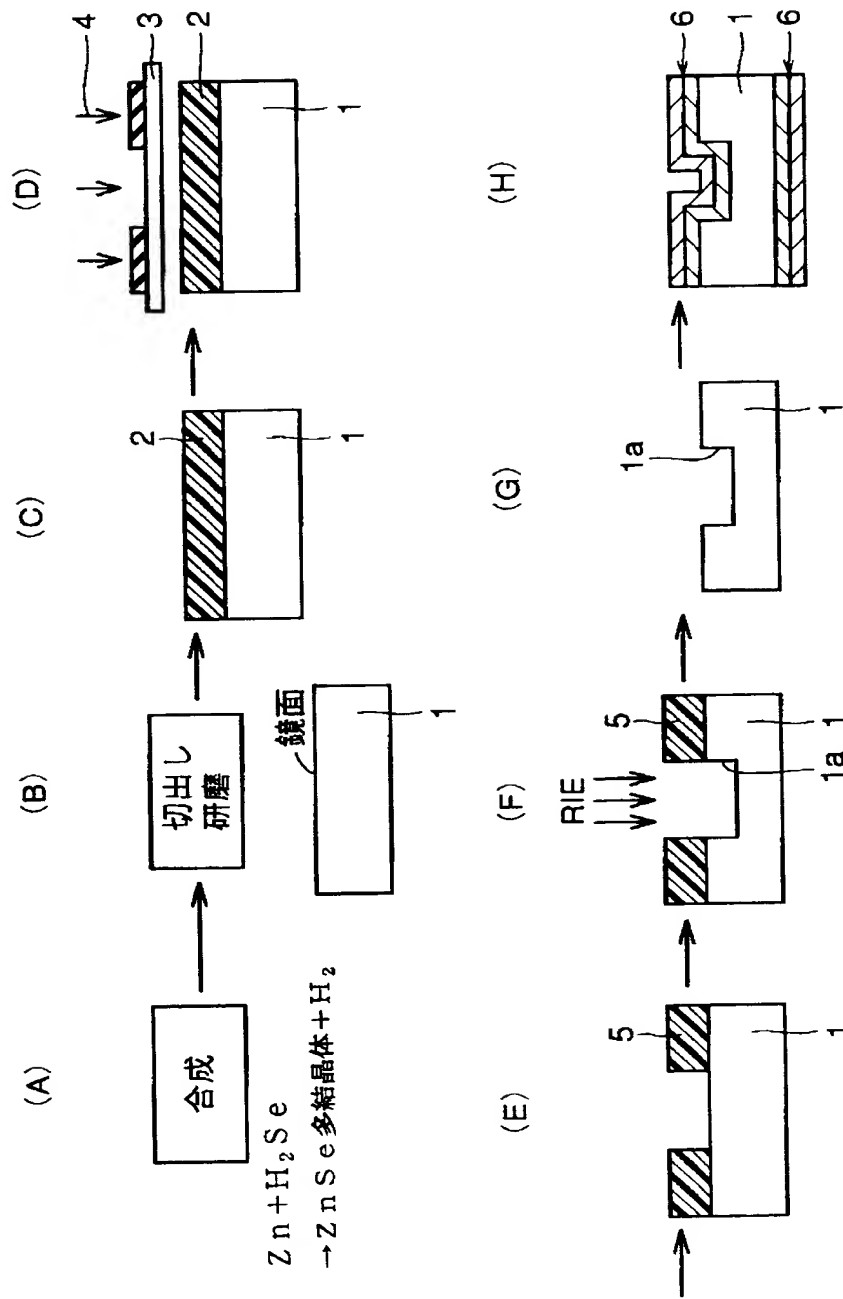
【図 6】



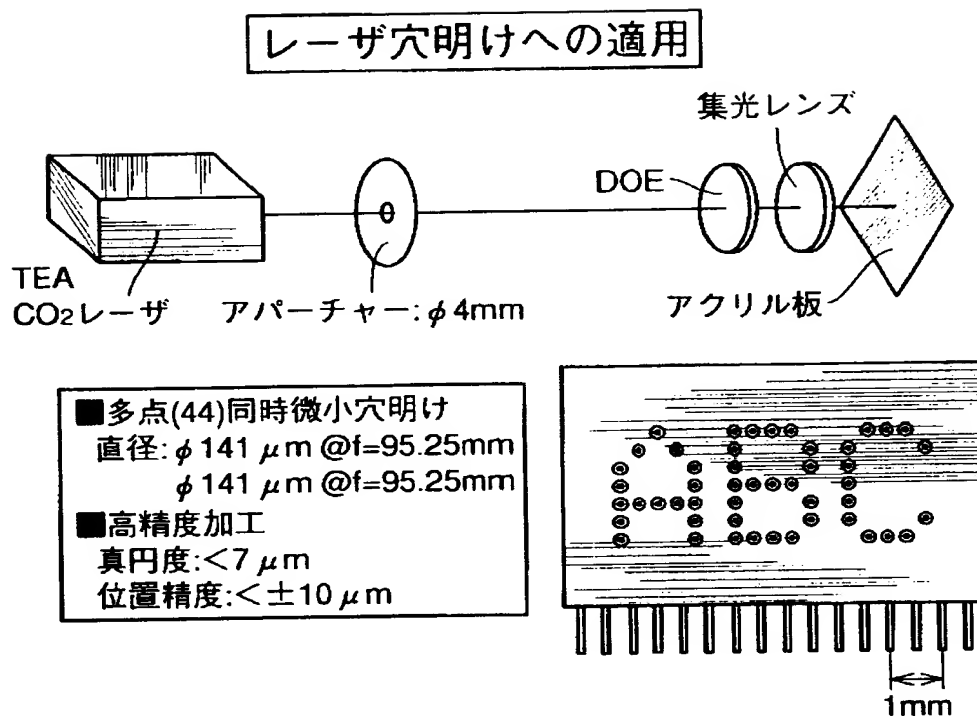
【図 7】



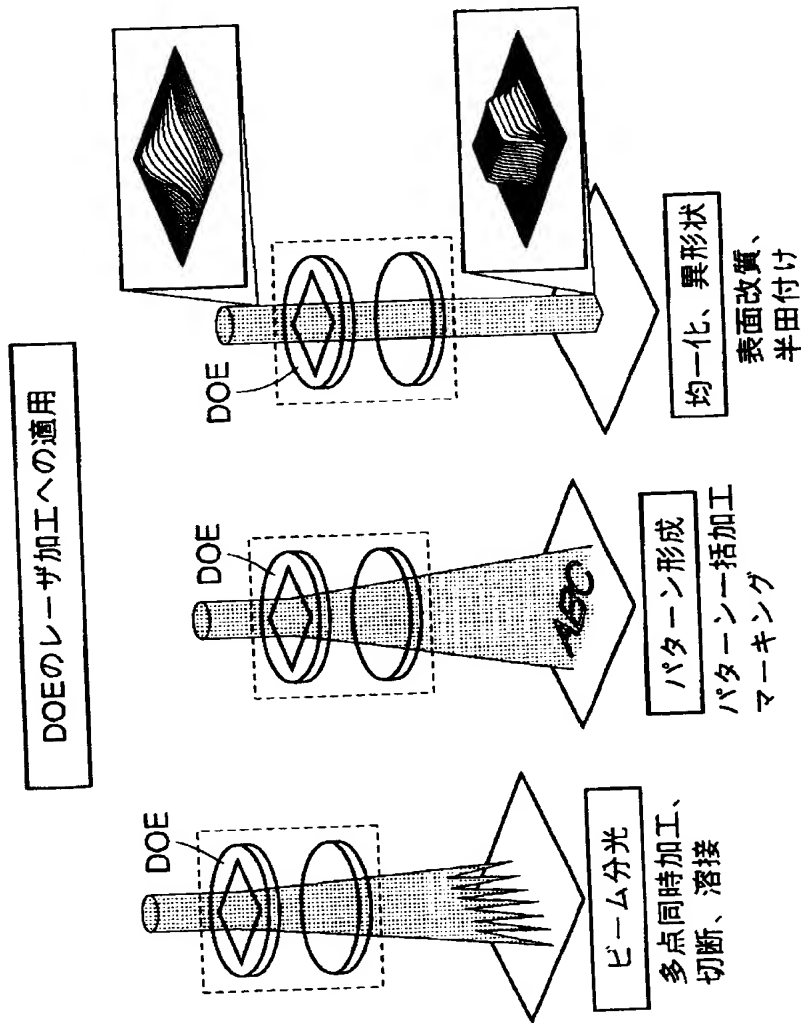
【図8】



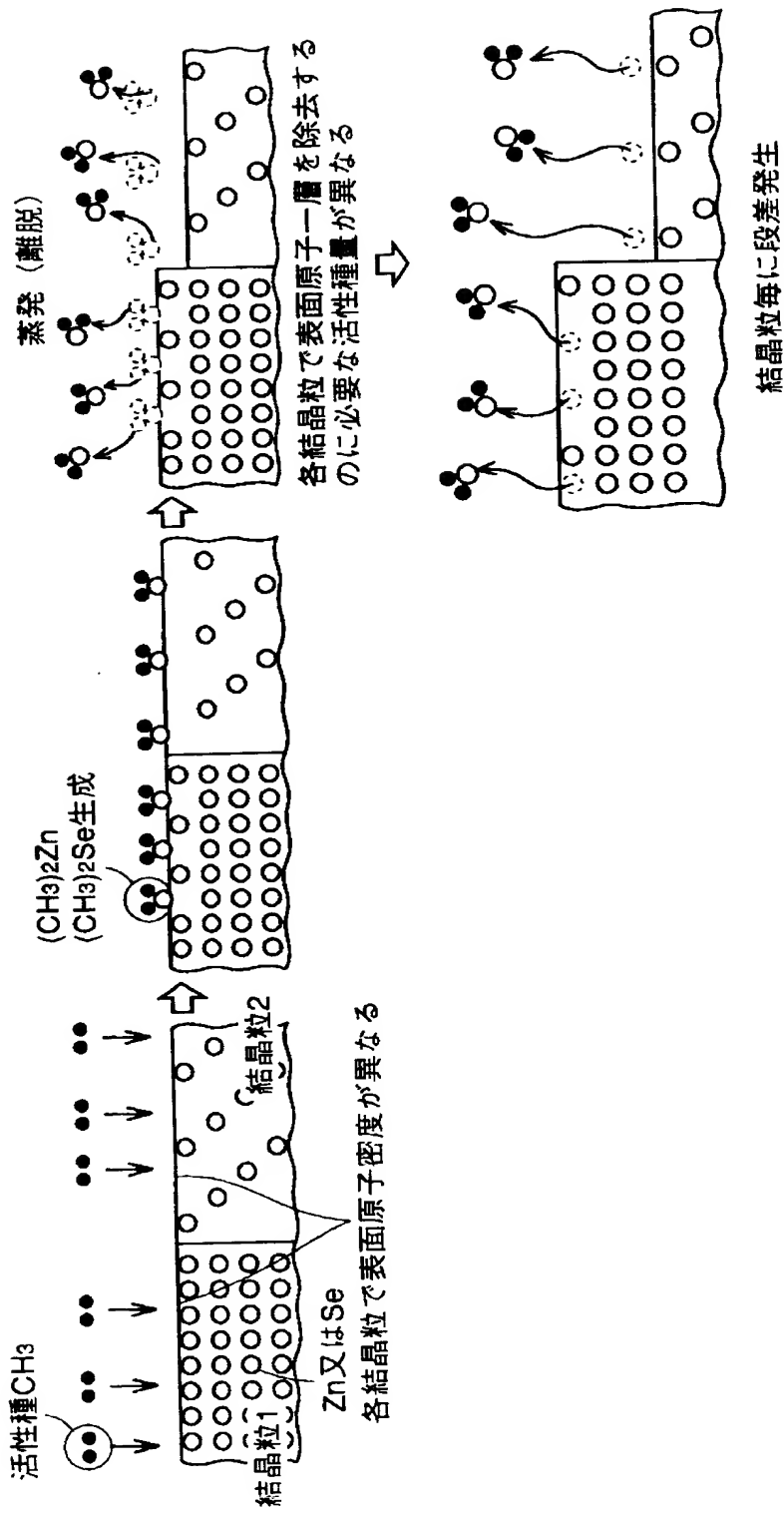
【図9】



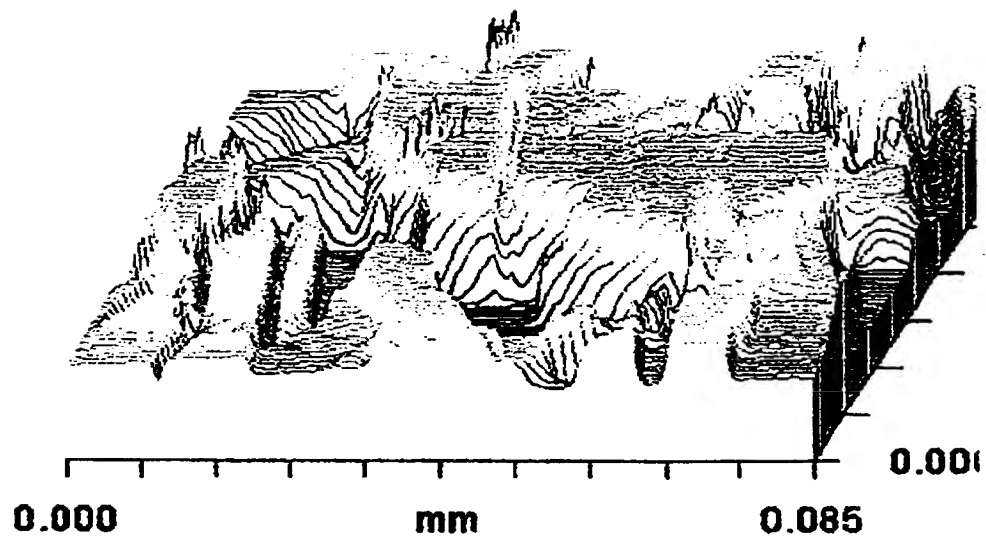
【図10】



【図 11】



【図 1 2】



【書類名】 ・ 要約書

【要約】

【課題】 平滑なエッチング面を得ることができるように改良された、Z n S e 多結晶のエッチング方法を提供することを主要な目的とする。

【解決手段】 Z n S e 多結晶体 1 を炭化水素基を含まない塩素系ガスを用いて、反応性イオンエッチング法によりエッチングする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友電気工業株式会社